Beitrag zur Oxydation

der

Orthodiamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

Otto Heiler

aus München.

Erlangen.

K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.

1894.

Seinen teuren Eltern

in

Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung der Arbeit, sowie für das mir im reichsten Masse stets bezeugte Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0182

Einleitung.

Sowohl die Amine der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe haben stets reges Interesse hervorgerufen, zumal sich dieselben durch grosse Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Namentlich hat ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel, welches besonders in der letzteren Zeit genauer studiert wurde, zu interessanten Resultaten geführt. Während beim Behandeln der Amine der Fettreihe mit Oxydationsmitteln, z. B. mit Kaliumpermanganatlösung, der Stickstoff zumeist als Ammoniak eliminiert wird und die Alkyle zu den entsprechenden Aldehyden und Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt oxydiert werden, entstehen bei den Aminen der aromatischen Reihe durch Oxydation die mannigfaltigsten Körper, welche zum teil nur von wissenschaftlichem, teils aber auch von hohem, technischen Werte sind. Da nachstehende Arbeit ebenfalls über die Oxydation von Aminen handelt, so will ich im folgenden einen kurzen Überblick über die Oxydation von aromatischen Aminen geben. Die Oxydationsprodukte der letzteren sind vor allem abhängig von der Art des betreffenden Amins sowie seines Oxydationsmittels; ebenso ist es nicht gleichgültig, ob eine Base allein oder deren mehrere gleichzeitig oxydiert werden, ferner, ob die Oxydation in alkalischer oder in saurer Lösung vorgenommen wird; endlich spielt dabei auch noch die Temperatur, bei

welcher der Prozess vor sich geht, eine ziemlich grosse Rolle.

Das Anilin, der einfachste Repräsentant eines aromatischen, primären Amins, liefert je nach den Umständen, welche die Oxydation begleiten, die verschiedenartigsten Produkte. Wird z. B. Anilin, welches, wenn rein, vollständig farblos ist, der Luft ausgesetzt, so färbt es sich nach einiger Zeit gelb, dann rot und schliesslich braun: es geht in ein Harz über, dessen Constitution bis jetzt noch nicht festgestellt werden konnte. Es ist die Möglichkeit vorhanden, dass bei der Oxydation des Anilins durch den Sauerstoff der Luft Azobenzol und Chinonanilid entstehen.

Da sich jedoch nach Rosenstiehl[1]) das reine Anilin nicht zersetzen soll, sondern diese Zersetzung lediglich nur von dem das Anilin stets verunreinigenden Orthotoluidin herrühren soll, so ist nicht ausgeschlossen, dass bei diesem Oxydationsvorgang das Orthotoluidin eine Rolle mitspielt und infolge dessen andere, compliciertere Produkte entstehen.

Bei der Oxydation von Anilin mit Braunstein und Schwefelsäure tritt neben Ammoniak wenig Chinon auf.[2]) Mit Chromsäuregemisch liefert das Amidobenzol Hydrochinon und Chinon.[3]) Einen andern Verlauf nimmt die Reaktion, wenn salzsaures Anilin mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydiert wird. Die Endprodukte bei dieser Art der Oxydation sind Chloranil und Trichlorphenol.[4]) Sind neben dem soeben erwähnten Oxydationsmittel Kupfersalze zugegen, so bildet sich Anilinschwarz.[5]) Letzterer Körper entsteht auch bei der Elektrolyse von

---

[1]) Compt. (1876) 82, 380; Wagners Jahresber. (1876, 954).

[2]) Hofmann, J. 1863, 415.

[3]) Hofmann, J. 1863, 415; Nietzki, B. 19, 1468; vgl. A. 215, 127; Seyda, B. 16, 687.

[4]) Hofmann, A. 47, 67.

[5]) Köchlin, J. 1865, 858.

Anilinsalzen[1]) sowie bei der Oxydation des Anilins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung. Übermangansaures Kalium oder Kaliumferricyanid zur Oxydation des Anilins in alkalischer Lösung angewandt, führt zu Azobenzol[2]), Ammoniak und Oxalsäure.[3])

Auch von andern Oxydationsmitteln, wie Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd[4]), glühendes Bleioxyd, wird Anilin in Azobenzol umgewandelt. Nach den neuesten Erfahrungen von E. Schunk und L. Marchlewski[5]) soll bei der Oxydation von Anilin mit Wasserstoffsuperoxyd Dianilidobenzolchinonanilid entstehen. Obige Forscher interpretieren den Vorgang so, dass zunächst Azobenzol entsteht, welches sich in Chinon und Ammoniak verwandelt. Chinon bildet dann mit dem überschüssigen Anilin das Dianilidobenzolchinonanilid und Hydrochinon, welch' letzteres wieder oxydiert wird. Die Reaktion des Anilins mit Wasserstoffsuperoxyd verläuft jedoch nur in Lösungen, die schwache Säuren, wie Essigsäure etc., enthalten. Bei Gegenwart von starken Säuren scheint Indulinbildung stattzufinden.

Durch Oxydation mit Arsensäure oder Quecksilberchlorid entstehen nach Girard, de Laire und Chapoteaut violette Farbstoffe, besonders das Violanilin $C_{18}H_{15}N_3$.[6])

Von hervorragender Bedeutung für die Farbentechnik sind die Oxydationen des Anilins bei Gegenwart von andern organischen Substanzen. So liefert bekanntlich Anilin bei Anwesenheit von Paratoluidin beim Erhitzen mit Arsensäure Pararosanilin, während bei Gegenwart von Paratoluidin und Orthotoluidin Fuchsinbildung

---

[1]) Goppelsröder, J. 1876, 702.
[2]) Glaser, A. 142, 364.
[3]) Hoogewerff, van Dorp, B. 10, 1936; B. 11, 1202.
[4]) Leeds, B. 14, 1384.
[5]) B. 25 (1892), 3574.
[6]) Ibid. und Ann. (1867) 142, 309.

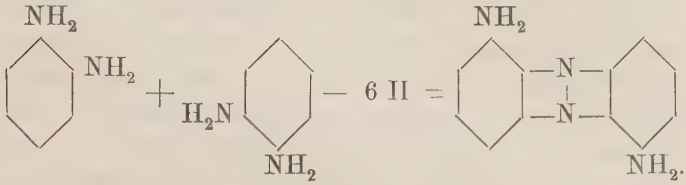
eintritt. Wird Anilin bei gleichzeitigem Vorhandensein von Paraphenylendiamin oder Paratoluylendiamin oxydiert, so entsteht ein Safranin. Diese Reaktionen beruhen im wesentlichen darauf, dass die entsprechenden organischen Substanzen mit dem Rest des Anilins zusammentreten. In manchen Fällen kann auch der in das Anilinmolekül eintretende Körper selbst als Oxydationsmittel wirken. So findet dies bei der Darstellung des Fuchsins durch Erhitzen von Anilin mit Nitrotoluol (Nitrobenzolverfahren) statt.

Nachdem schon das einfachste Amin der Benzolreihe, das Anilin, durch Oxydation so vielseitige Produkte lieferte, war es natürlich von Interesse, auch das Verhalten der Diamine, namentlich der Orthodiamine, gegen Oxydationsmittel näher zu untersuchen.

Im Jahre 1872 machte P. Griess[1]) zum ersten Male die Beobachtung, dass eine nicht zu verdünnte, salzsaure Lösung von o-Phenylendiamin, welch' letzteres er damals aus der α-Diamidobenzoesäure durch Kohlensäureabspaltung darstellte, mit einer concentrierten Lösung von Eisenchlorid intensiv rot gefärbt wird und sich aus derselben nach einigem Stehen rubinrote Nadeln ausscheiden, welche das salzsaure Salz einer neuen Base vorstellen. Griess legte damals dem auf diese Weise erhaltenen Körper die Formel $C_{12}H_{10}N_4$ bei, ohne jedoch die näheren Gründe seiner Annahme darzulegen. Im Jahre 1879 untersuchte Ch. Rudolph[2]) jenen Körper näher und kam zu dem Resultate, dass die Vermutung Griess' falsch sei, indem der neuen Base nicht die Formel $C_{12}H_{10}N_4$ zukomme, sondern dieselbe die Formel $C_{24}H_{18}N_6O$ besitze. Auch Ch. Rudolph hat keinen sichern Beweis hiefür erbracht. O. Fischer und E. Hepp[3]) machten gelegentlich ihrer Versuche über die

[1]) B. 5, 202.
[2]) B. 12, 2, 2211.
[3]) B. 22, 1, 355.

Chinonanilide und Induline die Beobachtung, dass die substituierten o-Diamine sehr leicht in Phenazinderivate überzuführen seien. Dies veranlasste diese beiden Forscher, die Oxydationsprodukte der o-Diamine näher zu studieren, wodurch es ihnen gelang, die Constitution des bei der Oxydation von o-Phenylendiamin mittels Eisenchlorid entstehenden Körpers zu ermitteln. O. Fischer und E. Hepp bestätigten die von Griess aufgestellte Formel und deuteten zunächst den Oxydationsvorgang in folgender Weise:



Die entstehende Base ist hienach von Sauerstoff frei und stellt ein Diamidophenazin vor. Für die Richtigkeit dieses lieferten die erwähnten Chemiker den sichern Nachweis, indem sie jenen Körper mittels Zinkstaub zunächst in Monoamidophenazin und dieses mittels salpetriger Säure in Phenazin überführten. Es stand nun noch die Frage offen, welche Stellung die beiden Amidogruppen einnehmen würden. O. Fischer und E. Hepp waren damals schon der Ansicht, dass sich beide Amidogruppen an ein und demselben Benzolkern befänden, und ihre Ansicht wurde bestätigt dadurch, dass das Diamidophenazin mit Benzil die Hinsbergsche Chinoxalinreaktion[1]) gab. Hiedurch war bewiesen, dass sich die beiden Amidogruppen an ein und demselben Benzolkern und zwar in Orthostellung befinden. Den Beweis dafür, dass jene die „2,3“ Stellung einnehmen, lieferten R. Nietzki und G. Hasterlik[2]), indem sie das von ihnen aus Dioxychinon und o-Phenylendiamin

[1]) B. 23, 842.
[2]) B. 24, 1339.

erhaltene Dioxyphenazin mit dem aus dem Diamidophenazin durch Austausch der Amidogruppen gegen Hydroxyl dargestellten Dioxyphenazin identisch erklärten.

Die Versuche über das Verhalten der substituierten Diamine bei der Oxydation mit Eisenchlorid waren bis jetzt zumeist noch von wenig Erfolg begleitet. Die in dieser Beziehung erreichten Resultate sind in Kürze folgende:

Bei der Oxydation des Monomethyl-o-phenylendiamins mit Eisenchlorid[1]) in salzsaurer Lösung scheidet sich das salzsaure Salz der Oxydationsbase in grünen, metallischglänzenden Nädelchen ab. Die Base war hieraus nur schwierig rein zu bekommen; sie schied sich immer nur als schwarzes, harziges und leichtzersetzliches Öl ab, welches endlich als festes, rotes Pulver erhalten werden konnte. Der Untersuchung gemäss stellt jene Base eine Azoniumbase von der Formel $C_{14}H_{16}N_4O$ dar, welche vielleicht nur in wässriger Lösung existiert, während sie in trockenem Zustande die Anhydridformel $C_{28}H_{30}N_8O$ zu besitzen scheint. Nach Kehrmann und Messinger[2]) soll der Körper einer Formel entsprechen, die nur 3 Atome Stickstoff enthält.

Was das Produkt anbelangt, welches bei der Oxydation des o-Amido-p-ditolylamins mittels Eisenchlorid entsteht, so ist dessen Constitution noch nicht genau festgestellt. Nach O. Fischer und L. Sieder[3]) soll der hiebei entstehende rote Körper einer neuen Klasse von Verbindungen angehören, welcher auch das analog dargestellte Oxydationsprodukt aus m-p-Toluylendiamin angehört. Auch letzteres ist noch nicht genau untersucht worden.

Der Vorgang bei der Oxydation des o-Amidodi-

---

[1]) B. 26 (1893), 380.
[2]) J. f. pr. Ch. 46, 566.
[3]) B. 23, 3798.

phenylamins mittels Eisenchlorid soll nach Schöpff[1]) dem bei der Oxydation des o-Phenylendiamins vollständig analog sein.

Herr Professor Dr. O. Fischer hatte die Güte, mir die Untersuchung der Oxydationsprodukte des o-Amidodiphenylamins und des m-p-Toluylendiamins zu übertragen, und ich werde im folgenden Teile die Versuche, welche in Bezug auf diese Körper angestellt wurden, sowie deren Resultate einer eingehenden Besprechung unterziehen.

Specieller Teil.

A. Oxydation des o-Amidodiphenylamins.

Die bequemste und einfachste Methode zur Darstellung der Amine ist bekanntlich die der Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen. Zur Darstellung des o-Amidodiphenylamins wurde daher das o-Nitrodiphenylamin verwendet.

I. Darstellung von o-Nitrodiphenylamin.

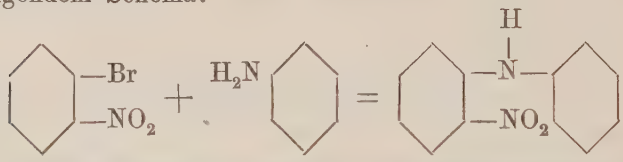
Das o-Nitrodiphenylamin wurde zuerst von M. Schöpff[2]) im Jahre 1889 dargestellt und zwar, indem er 10 g Anilin und 15 g o-Chlornitrobenzol, in etwas absolutem Alkohol gelöst, ca. 15 Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Er erhielt auf diese Weise eine nur geringe Ausbeute und sah sich deshalb nach einer besseren Darstellungsmethode um. Ein Jahr darauf fand er[3]), dass die Ausbeute bedeutend besser würde

---

[1]) B. 22, 1843.
[2]) B. 22, 1, 903.
[3]) B. 23, 1839.

dadurch, dass er statt des o-Chlornitrobenzols die entsprechende Bromverbindung und statt Alkohol überschüssiges Anilin als Lösungsmittel anwende. Ich verfuhr bei der Darstellung des Nitrokörpers auf folgende Weise:

30 g o-Bromnitrobenzol wurden in der 5—6fachen Menge Anilins gelöst und das Gemisch im Kolben ca. 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs gelbliche Lösung wird hiebei immer dunkler, am Schlusse bildet sich eine schwarzbraune, dickflüssige Masse, aus der sich beim Erkalten Krystalle von bromwasserstoffsaurem Anilin ausscheiden. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



o-Bromnitrobenzol. Anilin. o-Nitrodiphenylamin.

Um das überschüssige Anilin zu entfernen, versetzte man die Masse mit verdünnter Salzsäure bis zur sauern Reaktion. Dabei färbte sich die Flüssigkeit blau, und das überschüssige Anilin ging als salzsaures Anilin in Lösung, während sich das o-Nitrodiphenylamin als dunkel gefärbtes Öl am Boden des Gefässes ansammelte. Durch Einleiten von Wasserdampf wurde das überschüssige o-Bromnitrobenzol übergetrieben. Letzteres ist jedoch nie vollständig zu beseitigen, da beim Übertreiben mit Wasserdampf auch etwas o-Nitrodiphenylamin mit übergeht und, sobald dies eintritt, der Prozess unterbrochen werden muss. Die Flüssigkeit wurde sodann mit Äther ausgeschüttelt, und nach dem Abdestillieren des letzteren blieb das Nitroprodukt als dunkelbraunes Öl zurück, welches in der Kälte zu einem Krystallbrei erstarrte. Um letzteres von dem bei der Einwirkung von o-Bromnitrobenzol und Anilin entstehenden blauen Farbstoff zu befreien, verfährt man auf folgende Art:

Man löst das auf einem Thonteller vollständig getrocknete, unreine Produkt in Benzol oder Alkohol und kocht es mit Tierkohle. Dies muss so oft wiederholt werden, bis die von der letzteren abfiltrierte Lösung hellrot geworden ist.

Da dieses Verfahren, das unreine Nitroprodukt von dem Farbstoff zu reinigen, immerhin etwas umständlich ist, abgesehen davon, dass kleine Mengen Farbstoff trotz wiederholten Kochens mit Tierkohle nie zu beseitigen sind und durch letzteres die Ausbeute sehr beeinträchtigt wird, sah ich mich nach einer besseren Reinigungsmethode um. Ich fand bald, dass der erwähnte Farbstoff, welcher in Wasser löslich ist und daher auch beim Ausschütteln der wässrigen Flüssigkeit mit Äther in denselben hineingeht, in absolutem Äther vollständig unlöslich ist. Es war daher viel zweckmässiger, das von o-Bromnitrobenzol und Anilin nach der vorhergeschilderten Methode befreite, noch vom Farbstoff verunreinigte o-Nitrodiphenylamin erstarren zu lassen, auf dem Thonteller scharf zu trocknen und dann in absolutem Äther zu lösen. Hiebei ging fast keine Spur von Farbstoff in Lösung, und nach dem Verdampfen des Äthers krystallisierte das o-Nitrodiphenylamin, dem nur noch etwas o-Bromnitrobenzol anhaftete, in schönen, orangeroten Krystallen aus. Dieselben wurden entweder aus Alkohol oder aus Benzol mit etwas Ligroin umkrystallisiert, wodurch auch die letzte Verunreinigung, das o-Bromnitrobenzol, weggebracht werden konnte. Aus Alkohol erhielt ich das o-Nitrodiphenylamin in schönen, orangeroten Blättchen von dem auch von Schöpff angegebenen Schmelzpunkte 75°.

Aus Benzol dagegen krystallisierte dasselbe in fast Centimeter-grossen, roten, prismenartigen Krystallen. Die Ausbeute an o-Nitrodiphenylamin war nicht be-

sonders gut: ich erhielt aus 90 g angewandten o-Bromnitrobenzols 40 g vollständig reines Produkt.

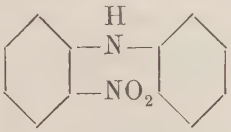
Das o-Nitrodiphenylamin ist, die Angaben von Schöpff bestätigend, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem dagegen etwas löslich; in Alkohol und Äther löst es sich ziemlich leicht, während die Löslichkeit in Ligroïn eine geringe ist.

II. Reduktion zu o-Amidodiphenylamin.

Schöpff nahm die Reduktion des o-Nitrodiphenylamins durch vierstündiges Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr auf 120° vor.

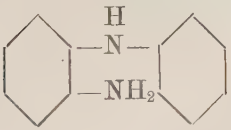
Da diese Art von Reduktion bei der Verarbeitung von grösseren Quantitäten umständlich und etwas langwierig ist, da es ferner bei meinen Zwecken nicht darauf ankam, ob die Base mehr oder weniger gefärbt ist oder nicht, so suchte ich nach einem bequemeren Reduktionsmittel. Es wurde die alkoholische Lösung des o-Nitrodiphenylamins am Wasserbade erwärmt und dann allmählich die berechnete Menge von Zinnchlorür und etwas Salzsäure hinzugegeben. Die Reduktion ging nach ein paar Stunden glatt vor sich, was daraus zu ersehen war, dass die rote Lösung farblos wurde. Da man hiebei ziemlich grosse Mengen Zinnchlorür anwenden muss und das Wegschaffen des Zinns sowie das Ausschütteln der Base mit Äther bei Gegenwart von Zinnsalz unangenehm ist, so behagte mir auch Zinnchlorür als Reduktionsmittel nicht. Ich fand nun, dass die Reduktion weit besser und rascher als mit den beiden vorher erwähnten Reduktionsmitteln mittels Zinkstaub und Salzsäure verläuft. Die Reduktion wurde ebenfalls in alkoholischer Lösung vorgenommen. Die berechnete Menge Zinkstaub sowie die Salzsäure wurden ganz allmählich unter Vermeidung zu grosser Erwärmung hinzugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich hiebei zunächst bräunlich, dann grün, und zuletzt wurde dieselbe

farblos. Die Flüssigkeit wurde vom Zink abfiltriert, mit Natronlauge im Überschuss versetzt und hierauf mit Äther ausgezogen. Schon bei dieser Operation färbte sich die freie Base alsbald rötlich; besonders wurde beim Verdampfen der ätherischen Lösung letztere immer dunkler, ebenso das zurückbleibende Öl, welches in der Kälte krystallinisch erstarrte. Das so erhaltene o-Amidodiphenylamin war, abgesehen von der Farbe, rein; zeigte auch den von Schöpff angegebenen Schmelzpunkt 79—80° ziemlich genau und brauchte deshalb zum Zwecke der Oxydation nicht weiter umkrystallisiert zu werden. Auch die Ausbeute war befriedigend, indem 30 g o-Nitrodiphenylamin, auf diese Weise reduziert, ca. 18 g o-Amidodiphenylamin ergaben. Der Reduktionsprozess geht im Sinne folgender Gleichung vor sich:



$+ 6\,H =$

o-Nitrodiphenylamin



$+ 2\,H_2O$

o-Amidodiphenylamin.

III. Oxydation des o-Amidodiphenylamins.

Die Base wurde in wenig Alkohol und Wasser gelöst und hierauf etwas mehr als die berechnete Menge Eisenchlorid in concentrierter, wässriger Lösung allmählich unter häufigem Umschütteln hinzugegeben. Hiebei färbte sich die Flüssigkeit sofort rot, und schon während des Hinzusetzens von Eisenchlorid, besonders aber bei längerem Stehen, schied sich aus der Lösung ein grünlich brauner, krystallinischer Niederschlag aus, welcher das Eisensalz der Oxydationsbase vorstellte. Derselbe wurde abgesaugt,

mit Wasser ausgewaschen und mit Ammoniak gekocht. Um die Einwirkung des Ammoniaks auf das Eisensalz zu erleichtern, war es zweckmässig, letzteres in Alkohol zu lösen. Der anfangs braune Niederschlag wurde rot und bestand aus einem Gemenge der freien Base und Eisenoxydhydrat. Nach dem Abfiltrieren wurde derselbe scharf getrocknet und sodann mit Benzol ausgekocht, wobei das Oxydationsprodukt in Lösung ging, während das Eisenoxydhydrat ungelöst zurückblieb. Die filtrierte, rotbraun gefärbte Benzollösung wurde eingeengt, und es schieden sich nach kurzer Zeit schöne, braunrote Blättchen aus, welche zum Zwecke der Analyse aus Alkohol oder Benzol nochmals umkrystallisiert wurden. Die Oxydationsbase kann nur dann rein erhalten werden, wenn das Ausgangsprodukt, nämlich das o-Nitrodiphenylamin, vollständig rein ist, da sonst der bei der Darstellung des letzteren, eingangs schon erwähnte, blaue Farbstoff bei sämtlichen Zwischenoperationen, sogar beim Umkrystallisieren, mit in Lösung geht und so die Base stets verunreinigt. Die Ausbeute war keineswegs gut zu nennen, da man aus 15 g o-Amidodiphenylamin höchstens nur 4—5 g reine Base erhielt.

Die Analyse der im Toluolbad getrockneten Substanz ergab für:

0,1544 g 0,4472 g CO_2 und 0,0734 g H_2O,

ferner für:

0,1971 g 26,8 ccm N bei 740 mm B. und 16° T.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4$:
C %	78,95	79,56
H %	5,24	4,97
N %	15,43	15,47.

Die Base ist also der Analyse gemäss sauerstofffrei. Der Vorgang bei ihrer Bildung ist, wie bereits Schöpff richtig vorausgesagt, dem bei der Oxydation des o-Phenylendiamins vollständig analog, was aus den beiden folgenden Schemen leicht ersichtlich ist.

I. $2\,C_6H_4(NH_2)_2 + 3\,O = C_{12}H_{10}N_4 + 3\,H_2O$
o-Phenylendiamin — Diamidophenazin.

II. $2\,C_{12}H_{12}N_2 + 3\,O = C_{24}H_{18}N_4 + 3\,H_2O$
o-Amidodiphenylamin — B.I.-o-Anilidobenzolindulin.

Die Oxydationsbase löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Benzol mit brauner Farbe; in Wasser ist sie fast vollständig unlöslich. In concentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit violettroter Farbe, welche Lösung beim Verdünnen mit Wasser beständig ist und keinerlei Fluorescenz zeigt.

IV. Darstellung des salzsauren Salzes.

Die Base wurde in heissem Alkohol gelöst und concentrierte Salzsäure hinzugegeben, wodurch die braune Lösung eine rotviolette Farbe annahm. Nach dem Erkalten schied sich das salzsaure Salz des Oxydationsproduktes in bronzefarbigen Krystallen ab, welche beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol schöne, cantharidengrüne Blättchen lieferten.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab für:

0,1530 g 18,6 ccm N bei 750 mm B. und 18° T.,

ferner für:

0,3253 g 0,1172 Chlorsilber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4HCl$:
N %	13,85	14,05
Cl %	8,88	8,91.

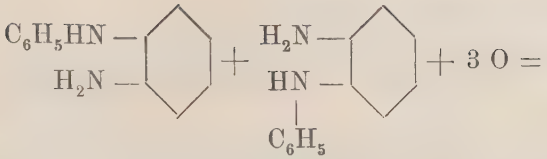
Das getrocknete, reine, salzsaure Salz löst sich in Alkohol mit brauner, bei Gegenwart von Salzsäure aber mit violettroter Farbe, welche Eigenschaft die Existenz eines sauren Salzes vermuten lässt.

Mittelst Alkalien, schon mit Ammoniak, kann aus dem Salze die Base bereits in der Kälte in Freiheit gesetzt werden.

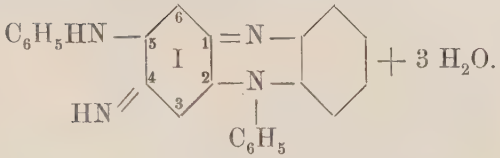
Bezüglich des Oxydationsvorgangs habe ich noch die Bemerkung beizufügen, dass bei demselben nicht immer ein einheitliches Produkt entsteht. Es scheint auch hier das Endprodukt der Oxydation sowohl von der Concentration der Lösungen, als auch von den Temperaturverhältnissen abzuhängen, wie bereits schon in der Einleitung vorausgeschickt wurde. In dieser Ansicht wurde ich dadurch bestärkt, dass ich einmal bei der Darstellung des Oxydationsproduktes, wobei die verdünnte, alkoholische Lösung des o-Amidodiphenylamins etwas erwärmt war, neben dem gewöhnlichen, vorher beschriebenen Produkte noch ein zweites erhielt, welches von ersterem dadurch getrennt werden konnte, dass letzteres in Äther vollkommen unlöslich war. Dieser Körper war von grünlichem, krystallinischem Aussehen und löste sich in heissem Alkohol, wenn auch sehr schwer, mit blauer Farbe. In concentrierter Schwefelsäure löste er sich braun; beim Zusatz von ein paar Tropfen Wasser wurde diese Lösung blau, und beim stärkeren Verdünnen mit Wasser zeigte sich eine schöne rote Färbung, und es schied sich ein roter Farbstoff ab. Diese Reaktion liesse auf das Vorhandensein eines Safranins schliessen, was jedoch nicht festgestellt werden konnte, da ich das erwähnte Produkt nur einmal und da nur in so geringer Menge erhielt, dass es unmöglich war, davon Analysen zu machen, geschweige denn weitere Versuche damit anzustellen.

Wie sich aus der Spaltung der Oxydationsbase mit Mineralsäuren ergab, ist dieselbe ein B.I.-Anilidobenzolindulin und isomer mit dem von O. Fischer und E. Hepp beschriebenen Amidophenylindulin $C_{24}H_{18}N_4$.

Der Oxydationsvorgang würde somit folgender empirischen Gleichung entsprechen:



o-Amidodiphenylamin



B. I. 5-Anilidobenzolindulin.

V. Spaltung des Oxydationsprodukts.

Durch Erhitzen des Oxydationskörpers mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck auf 150 — 160° lassen sich, je nachdem man verfährt, zwei verschiedene Körper erhalten, welche der Klasse der Benzolindone angehören. Zum Zwecke der Spaltung wurden 2 — 3 g Oxydationsprodukt mit etwas Alkohol und ca. 10 — 12 ccm verdünnter Schwefelsäure im Einschlussrohr auf 160° erhitzt. Hiebei entstanden, wie schon erwähnt, zwei verschiedene Produkte, von welchen je nach der Dauer des Erhitzens das eine oder das andere in grösserer Menge auftrat.

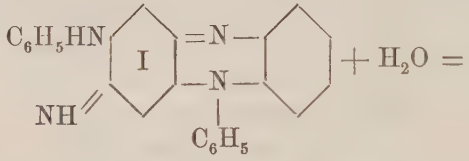
Erhitzte man ca. 3 Stunden, so schlug die anfangs violettrote Farbe des Röhreninhalts in eine braunrote um, und es schieden sich grünliche Krystalle ab. Beim Versetzen des in verdünntem Alkohol gelösten Inhalts mit überschüssiger Natronlauge fiel ein brauner, flockiger Niederschlag aus, während die alkalische Lösung schwach rot gefärbt war. Der abfiltrierte Niederschlag wurde nach dem Auswaschen aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert.

Die Analyse ergab für:

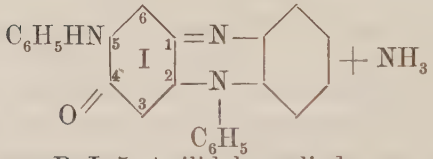
0,0930 g 9,8 ccm N bei 733 mm B. und 11° T.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{17}N_3O$:
N %	12,11	11,57.

Der Vorgang bei dieser Spaltung ist so zu deuten, dass Ammoniak austritt und Sauerstoff an die Stelle der Imidogruppe tritt, wie aus der folgenden Gleichung ersichtlich ist:



B. I. 5-Anilidobenzolindulin



B. I. 5-Anilidobenzolindon.

Das B.I.o-Anilidobenzolindon ist eine braune, in Nädelchen krystallisierende Substanz, welche aus Benzol krystallisiert, einen bläulichen Oberflächenschimmer besitzt. In concentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser rot wird. Dieser Körper war seltener und in geringerer Menge zu erhalten wie das zweite Spaltungsprodukt, welches man, wie folgt, erhielt:

Erhitzte man nämlich ca. 5—6 Stunden auf dieselbe Temperatur wie vorher, so verwandelte sich die Anfangsfarbe vollständig in eine gelbbraune,' und beim Behandeln des Röhreninhalts mit Natronlauge blieb der grösste Teil in Lösung, welch' letztere rot gefärbt war. Beim Zusatz von Essigsäure schied sich ein orangeroter Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen und Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen, orangeroten, glänzenden Nädelchen krystallisierte.

Der zur Analyse aus Alkohol krystallisierte und bei 120° getrocknete Körper ergab für:

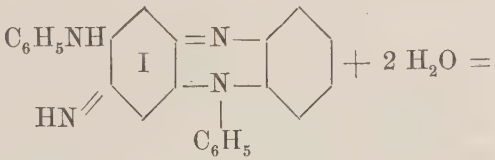
0,1520 g 0,4167 g CO_2 und 0,0604 g H_2O,

ferner für:

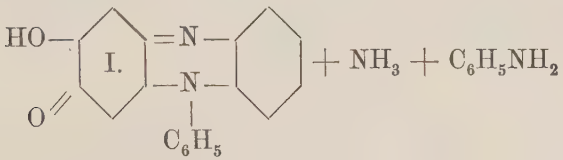
0,1786 g 16 ccm N bei 738 mm B. und 19° T.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O_2$:
C %	74,74	75
H %	4,40	4,17
N %	9,99	9,72
O %	10,87	11,11.

Aus dem Ergebnis der Analyse sowie aus dem Umstande, dass beim Einleiten von Wasserdampf in die alkalische Lösung des Schiessrohrinhalts im Destillat mittels Chlorkalklösung Anilin nachgewiesen werden konnte, ist zu schliessen, dass dieses Spaltungsprodukt ein Oxybenzolindon darstellt und demgemäss die Spaltung im Sinne einer der folgenden Gleichungen vor sich geht:

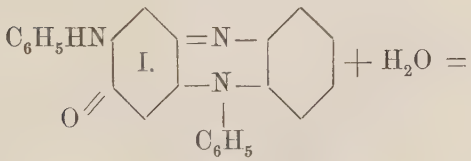


B. I. 5-Anilidobenzolindulin

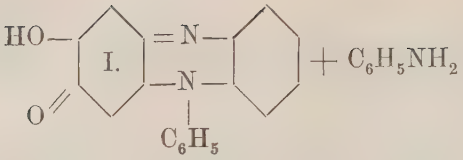


B. I. 5-Oxybenzolindon,

oder:



B. I. 5-Anilidobenzolindon

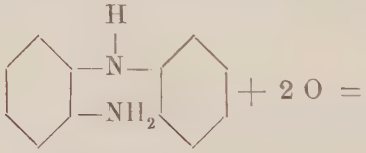


B. I. Oxybenzolindon.

Das Oxybenzolindon zeigt mittels concentrierter Schwefelsäure keine charakteristische Reaktion.

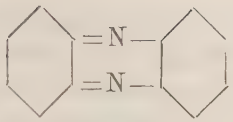
VI. Phenazin aus o-Amidodiphenylamin.

1 g o-Amidodiphenylamin wurde mit ca. 10 g Bleioxyd gut vermischt und dann in einer kleinen Retorte vorsichtig erhitzt. Hiebei destillierte ein rotgelbes Öl über, welches zum teil schon im Halse der Retorte krystallinisch erstarrte. Dieses Destillat lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol und wenig Wasser schöne, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 171°, welch' letzterer genau dem des Phenazins entspricht. Das Produkt löste sich in concentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in gelb überging. Diese empfindliche Reaktion weist ebenfalls das Phenazin auf. Die Oxydation des o-Amidodiphenylamins mit Bleioxyd scheint demgemäss im Sinne folgender Gleichung vor sich zu gehen:



o-Amidodiphenylamin

Phenazin

resp. nach neuerer Auffassung 

Phenazin.

B. Oxydation des m-p-Toluylendiamins.

Das m-p-Toluylendiamin wurde durch Reduktion des m-Nitro-p-toluidins mittelst Zinn und Salzsäure dargestellt.

Die Oxydation mit Eisenchlorid wurde auf folgende Weise ausgeführt:

20 g salzsaures m-p-Toluylendiamin wurden mit der zur vollständigen Lösung notwendigen Menge Wassers versetzt und hiezu eine Auflösung von 200 g käufl. Eisenchlorid in 100 g Wasser tropfenweise und unter häufigem Umschütteln hinzugegeben.

(Die Eisenchloridlösung muss vorsichtig zugesetzt werden, da sonst starke Harzbildung auftritt.)

Die schwach gelbliche Lösung des Toluylendiamins wurde hiebei sofort intensiv fuchsinrot, welche Färbung jedoch schon nach einigen Stunden in braunrot überging.

Nach mehrtägigem Stehen schied sich daraus ein schwarzer, krystallinischer Niederschlag, das Eisendoppelsalz der Oxydationsbase, ab. Derselbe wurde abgesaugt und auf dem Thonteller getrocknet. Man erhielt auf diese Weise aus den oben angegebenen Mengen ca. 12 g Eisendoppelsalz.

Durch Erwärmen der Mutterlauge auf dem Wasserbade konnte noch eine weitere Menge des schwarzen Niederschlages gewonnen werden; jedoch war letzterer sehr harzig und schien mehr Eisen zu enthalten als erstgenannter.

Das Eisendoppelsalz ist in Wasser, sowie in Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht löslich, während es in Äther, Benzol und Ligroïn fast vollkommen unlöslich ist.

Um die Oxydationsbase aus dem Eisensalze frei zu machen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen, welche aber sämtliche nicht zu dem gewünschten Ziele führten, da man auf keinerlei Weise das Oxydationsprodukt weder rein, noch in genügender Ausbeute erhielt.

Die Zersetzung des Eisensalzes mit Ammoniak wurde folgendermassen ausgeführt:

Die heisse, wässrige Lösung des Eisensalzes wurde einige Zeit mit überschüssigem Ammoniak zum Sieden erhitzt, wobei sich ein brauner, amorpher Niederschlag abschied. Nach dem Erkalten wurde die Lösung samt dem letzteren mit Äther ausgeschüttelt und diese ätherische Lösung mittelst Ätzkali getrocknet. Da sich jedoch die Oxydationsbase in Äther ziemlich schwer zu lösen schien, wurde, um die Ausbeute zu verbessern, das Verfahren dahin abgeändert, dass man den Niederschlag absaugte, scharf trocknete und hierauf so lange mit Benzol auskochte, bis nichts mehr in Lösung ging. Aus der concentrierten Benzollösung wurde sodann die Base durch Ligroïn als braunroter, flockiger Niederschlag ausgefällt.

Sowohl letzterer, als auch der durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhaltene, rote Rückstand wurden aus Methylalkohol mit etwas Benzol zu krystallisieren versucht, wodurch man aber keineswegs, selbst durch wiederholtes Umkrystallisieren zu einem analysenreinen Produkte gelangen konnte, abgesehen davon, dass die Ausbeute sehr schlecht war. Letzteres scheint dem Umstande zuzuschreiben zu sein, dass das Eisensalz von Ammoniak sehr schwer und unvollständig zersetzt wird, was daraus hervorgeht, dass der mit Benzol ausgekochte und getrocknete, vermeintlich nur aus Eisenoxydhydrat bestehende Niederschlag zum Teil in

Alkohol löslich war und aus dieser Lösung mittelst Äther das Eisensalz abgeschieden werden konnte. Es wurde deshalb statt des Ammoniaks Schwefelammonium zur Zerlegung des Eisendoppelsalzes angewendet.

Die heisse, alkoholische Lösung des letzteren wurde mit überschüssigem Schwefelammonium versetzt, wobei das Eisen als schwarzer Niederschlag in Form des Sulfids ausfiel, während die Oxydationsbase in Lösung blieb. Aus der vom Schwefeleisen abfiltrierten Lösung wurde die Base mit Wasser ausgefällt und sodann mit Äther aufgenommen. Das aus der mit Ätzkali getrockneten, ätherischen Lösung nach dem Verdampfen zurückbleibende Produkt wurde wie vorher umkrystallisiert.

Auch auf diese Art war der Körper nicht in analysenreiner Form und in der gewünschten Ausbeute zu erhalten.

Das Oxydationsprodukt, welches in Form von kleinen, braunen Kryställchen erhalten wurde, ist in Wasser und Ligroïn unlöslich, in Methyl- und Äthylalkohol leicht, dagegen in Äther und Benzol schwerer löslich. In concentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grünlichgelber Farbe, welche Lösung beim Verdünnen mit Wasser rot wird. Es zeigt basische Eigenschaften, da es mit Säuren leicht Salze bildet, von welchen das salzsaure Salz auf folgende Weise erhalten wurde:

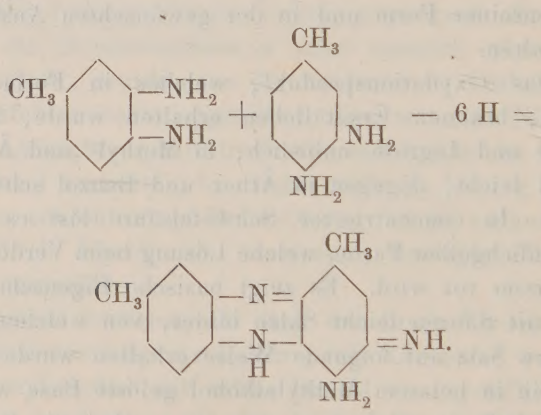
Die in heissem Methylalkohol gelöste Base wurde mit alkoholischer Salzsäure versetzt, wobei die braunrote Lösung eine violettrote Farbe annahm. Nachdem man vorsichtig etwas Äther hinzugesetzt hatte, schied sich beim Erkalten das Chlorhydrat der Oxydationsbase in grünlichbraunen, säulenförmigen Kryställchen aus.

Durch Versetzen des in verdünntem Alkohol gelösten Salzes mit Ammoniak konnte die Base leicht wiederum in Freiheit gesetzt werden. Sie schied sich hiebei als orangeroter, flockiger Niederschlag ab, welcher,

aus Methylalkohol umkrystallisiert, kleine Nädelchen von derselben Farbe lieferte. Dieses Produkt löste sich im Gegensatz zu dem früheren in concentrierter Schwefelsäure mit schöner dunkelgrüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser ebenfalls rot wurde.

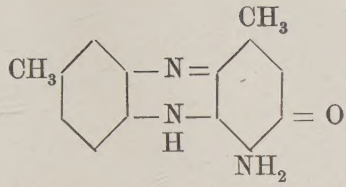
Sowohl die Oxydationsbase, als auch deren salzsaures Salz wurden bereits analysiert, ergaben aber keine mit einer berechtigten Formel in Einklang stehenden Resultate, was lediglich nur auf die Unreinheit der betreffenden Substanzen zurückzuführen ist.

Was den Oxydationsvorgang selbst anbetrifft, so liegt es sehr nahe, dass derselbe in analoger Weise verläuft, wie bei der Oxydation des o-Amidodiphenylamins, was folgender empirischen Gleichung entsprechen würde:



Der hienach entstehende Körper wurde jedoch nicht erhalten, da der Analyse gemäss die Oxydationsbase sauerstoffhaltig ist.

Der Sauerstoff wäre sodann an Stelle der in voriger Formel vorhandenen Imidogruppe getreten, wodurch ein indonartiger Körper von folgender Formel entstehen würde:



$= C_{14}H_{13}N_3O.$

Es ist möglich, dass bei der Oxydation zunächst sich der erstere Körper bildet, sich aber bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels in das sauerstoffhaltige Produkt umlagert, wodurch der Umschlag der anfangs fuchsinroten Farbe in braunrot eine Erklärung finden würde.

Als Anhaltspunkt für diese Annahme könnte vielleicht die Thatsache dienen, dass ich einmal kleine Mengen eines Körpers erhielt, der ganz andere Eigenschaften besass, als das eben erwähnte Oxydationsprodukt. Es wurde hiebei so verfahren, dass das Oxydationsgemisch, bevor der erwähnte Farbenumschlag eingetreten war, sofort mit Ammoniak übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt wurde.

Das nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung resultierende, hellbraune Produkt löste sich in concentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Leider konnten infolge der geringen Ausbeuten und der Schwierigkeit, die betreffenden Substanzen rein zu gewinnen, obige Annahmen nicht durch die Analyse und durch Versuche bestätigt werden.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass die Oxydation des m-p-Toluylendiamins auch mit Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen werden kann.